

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-183189

(43)Date of publication of application : 23.07.1993

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
H01L 21/205
H01L 21/324

(21)Application number : 03-357046

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 24.12.1991

(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI
IWASA SHIGETO

(30)Priority

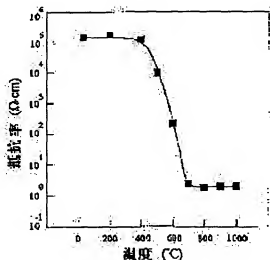
Priority number : 03321353 Priority date : 08.11.1991 Priority country : JP

(54) MANUFACTURE OF P-TYPE GALLIUM NITRIDE BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for manufacturing a p-type gallium nitride based compound semiconductor, by which a gallium nitride based compound semiconductor doped with a p-type impurity is made a p-type semiconductor having a low resistance and further, the value of the resistance is made uniform over the whole of its wafer independently of its film thickness and moreover, a light emitting element made of the compound semiconductor can have a double or single hetero-structure.

CONSTITUTION: By a vapor growth method, a gallium nitride based compound semiconductor layer doped with a p-type impurity is formed, and thereafter, its annealing is performed at a temperature not lower than 400° C. However, it is more preferable that the annealing is performed in a pressurized atmosphere or performed by providing newly a cap layer on the gallium nitride based compound semiconductor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.02.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2540791

[Date of registration] 25.07.1996

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平5-183189

(43) 公開日 平成5年(1993)7月23日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00	B	8934-4M		
21/205		7454-4M		
21/324	C	8617-4M		

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 6 頁)

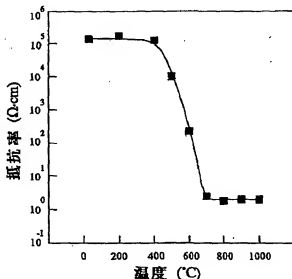
(21) 出願番号	特願平3-357046	(71) 出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22) 出願日	平成3年(1991)12月24日	(72) 発明者	中村 修二 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平3-321353	(72) 発明者	岩佐 成人 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
(32) 優先日	平3(1991)11月8日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 p型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

(57) 【要約】

【目的】 p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗なp型とし、さらに膜厚によらず抵抗値がウエハー全体に均一であり、発光素子をダブルヘテロ、シングルヘテロ構造可能な構造とできるp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法を提供する。

【構成】 気相成長法により、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層を形成した後、400℃以上の温度でアニーリングを行う。但し、アニーリングは加圧下、または窒化ガリウム系化合物半導体の上に、新たにキャップ層を設けて行うことがさらに好ましい。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長法により、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体を形成した後、400℃以上の温度でアニーリングを行うことを特徴とするp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項2】 前記アニーリングは、そのアニーリング温度における窒化ガリウム系化合物半導体の分解圧以上に加圧した窒素雰囲気中で行うことを特徴とする請求項1に記載のp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項3】 前記p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体の上に、さらにキャップ層を形成することを特徴とする請求項1ないし2に記載のp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項4】 前記キャップ層はGa_{1-x}Al_xN（但し0≤x≤1）、AlN、Si₃N₄、SiO₂より選択されたいずれか一種の材料よりなることを特徴とする請求項3に記載のp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は紫外、青色発光レーザーダイオード、紫外、青色発光ダイオード等の発光デバイスに利用されるp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法に係り、詳しくは、気相成長法によりp型不純物をドーブして形成した窒化ガリウム系化合物半導体層を低抵抗なp型にする方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 青色発光素子は、II-VI族のZnSe、I-V-IV族のSiC、III-V族のGaN等を用いて研究が進められ、最近、その中でも窒化ガリウム系化合物半導体[Ga_{1-x}Al_xN（但し0≤x≤1）]が、常温で、比較的優れた発光を示すことが発表され注目されている。その窒化ガリウム系化合物半導体を有する青色発光素子は、基本的に、サファイアよりなる基板の上に一般式がGa_{1-x}Al_xN（但し0≤x≤1）で表される窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層が順にn型およびi型、あるいはp型に積層された構造を有するものである。

【0003】 窒化ガリウム系化合物半導体を積層する方法として、有機金属化合物気相成長法（以下MOCVD法という）、分子線エビタキシー法（以下MBE法という）、等の気相成長法がよく知られている。例えば、MOCVD法を用いた方法について簡単に説明すると、この方法は、サファイア基板を設置した反応容器内に反応ガスとして有機金属化合物ガス（トリメチルガリウム（TMG）、トリメチルアルミニウム（TMA）、アンモニア等）を供給し、結晶成長温度をおよそ900℃〜1100℃の高温に保持して、基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させ、必ず必要に応じて他の不純物

2

ガスを供給しながら窒化ガリウム系化合物半導体をn型、i型、あるいはp型に積層する方法である。基板にはサファイアの他にSiC、Si等もあるが一般的にはサファイアが用いられている。n型不純物としてはSi（但し、窒化ガリウム系化合物半導体の場合、n型不純物をドーブしなくともn型になる性質がある。）が良く知られており、p型不純物としてはZn、Cd、Be、Mg、Ca、Ba等が挙げられるが、その中でもMg、Znが最もよく知られている。

【0004】 また、MOCVD法による窒化ガリウム系化合物半導体の形成方法の一つとして、高温でサファイア基板上に直接窒化ガリウム系化合物半導体を成長させると、その表面状態、結晶性が著しく悪くなるため、高温で成長を行う前に、まず600℃前後の低温でAlNよりなるバッファ層を形成し、続いてバッファ層の上に、高温で成長を行うことにより、結晶性が格段に向上することが明らかにされている（特開平2-229476号公報）。また、本発明者は特開平3-89840号において、AlNをバッファ層とする従来の方法よりも、GaNをバッファ層とする方が優れた結晶性の窒化ガリウム系化合物半導体が積層できることを示した。

【0005】 しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導体を有する青色発光デバイスは未だ実用化に至っていない。なぜなら、窒化ガリウム系化合物半導体が低抵抗なp型にできないため、ダブルヘテロ、シングルヘテロ等の数々の構造の発光素子ができないからである。気相成長法でp型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体を成長しても、得られた窒化ガリウム系化合物半導体はp型とはならず、抵抗率が10⁴Ω・cm以上の高抵抗な半絶縁材料、即ちi型になってしまうのが実状であった。このため現在、青色発光素子の構造は基板の上にバッファ層、n型層、その上にi型層を順に積層した、いわゆるMIS構造のものしか知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 高抵抗なi型を低抵抗化してp型に近づけるための手段として特開平2-257679号公報において、p型不純物としてMgをドーブした高抵抗なi型窒化ガリウム系化合物半導体を最上層に形成した後に、加速電圧6kV〜30kVの電子線をその表面に照射することにより、表面から約0.5μmの層を低抵抗化する技術が開示されている。しかしながら、この方法では電子線の侵入深さのみ、即ち表面しか低抵抗化できず、また電子線を走査しながらウエハー全体を照射しなければならないため面内均一に低抵抗化できないという問題があった。

【0007】 従って本発明の目的は、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗なp型とし、さらに膜厚によらず抵抗値がウエハー全体に均一であり、発光素子をダブルヘテロ、シングルヘテロ構造可能な構造とできるp型窒化ガリウム系化合物半導体の製

3

造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のp型窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法は、気相成長法により、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層を形成した後、400℃以上の温度でアニーリングを行うことを特徴とするものである。

【0009】アニーリング（Annealing：焼きなまし）はp型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層を形成した後、反応容器内で行ってもよいし、ウェハーを反応容器から取り出してアニーリング専用の装置を用いて行ってもよい。アニーリング雰囲気は真空中、N₂、He、Ne、Ar等の不活性ガス、またはこれらの混合ガス雰囲気中で行い、最も好ましくは、アニーリング温度における窒化ガリウム系化合物半導体の分解圧以上で加圧した窒素雰囲気中で行う。なぜなら、窒素雰囲気とて加圧することにより、アニーリング中に、窒化ガリウム系化合物半導体中のNが分解して出て行くのを防止する作用があるからである。

【0010】例えばGa₂Nの場合、Ga₂Nの分解圧は800℃で約0.01気圧、1000℃で約1気圧、1100℃で約10気圧である。このため、窒化ガリウム系化合物半導体を400℃以上でアニーリングする際、多かれ少なかれ窒化ガリウム系化合物半導体の分解が発生し、その結晶性が悪くなる傾向にある。従って前記のように窒素で加圧することにより分解を防止できる。

【0011】アニーリング温度は400℃以上、好ましくは700℃以上で、1分以上保持、好ましくは10分以上保持して行う。1000℃以上で行っても、前記したように窒素で加圧することにより分解を防止することができ、後に述べるように、安定して、結晶性の優れたp型窒化ガリウム系化合物半導体が得られる。

【0012】また、アニーリング中の、窒化ガリウム系化合物半導体の分解を抑える手段として、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層の上にさらにキャップ層を形成させたのち、アニーリングを行ってもよい。キャップ層とは、即ち保護膜であって、それをp型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体の上に形成した後、400℃以上でアニーリングすることによって、加圧下というまでもなく、減圧、常圧中においても、窒化ガリウム系化合物半導体を分解させることなく低抵抗なp型とすることができ。

【0013】キャップ層を形成するには、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層を形成した後、続いて反応容器内で形成してもよいし、また、ウェハーを反応容器から取り出し、他の結晶成長装置、例えばプラズマCVD装置等で形成してもよい。キャップ層の材料としては、窒化ガリウム系化合物半導体の上に形成できる材料で、400℃以上で安定な材料であればどのようなものでよく、好ましくはGa₂Al_{1-x}N（但

4

し0≤x≤1）、Si₃N₄、SiO₂を挙げることができ、アニーリング温度により材料の種類を適宜選択する。また、キャップ層の膜厚は通常0.01~5μmの厚さで形成する。0.01μmより薄い膜と保護膜としての効果が十分に得られず、また5μmより厚いと、アニーリング後、キャップ層をエッチングにより取り除き、p型窒化ガリウム系化合物半導体層を露出させるのに手間がかかるため、経済的ではない。

【0014】

【作用】図1は、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層がアニーリングによって低抵抗なp型に変わることを示す図である。これは、MOCVD法を用いて、サファイア基板上にまずGa₂Nバッファ層を形成し、その上にp型不純物としてMgをドーブしながらGa₂N層を4μmの膜厚で形成した後、ウェハーを取り出し、温度を変化させて窒素雰囲気中でアニーリングを10分間行った後、ウェハーのホール測定を行い、抵抗率をアニーリング温度の関数としてプロットした図である。

【0015】この図からわかるように、400℃を越えるあたりから急激にMgをドーブしたGa₂N層の抵抗率が減少し、700℃以上からはほぼ一定の低抵抗なp型特性を示し、アニーリングの効果が現れている。なお、アニーリングしないGa₂N層と700℃以上でアニーリングしたGa₂N層のホール測定結果は、アニーリング前のGa₂N層は抵抗率2×10⁶Ω・cm、ホールキャリア濃度8×10¹⁶/cm³であったのに対し、アニーリング後のGa₂N層は抵抗率2Ω・cm、ホールキャリア濃度2×10¹⁷/cm³であった。また、この図はGa₂Nについて示した図であるが、同じくp型不純物をドーブしたGa₂Al_{1-x}N（0≤x≤1）においても同様の結果が得られることが確かめられた。

【0016】さらに、700℃でアニーリングした上記4μmのGa₂N層をエッチングして2μmの厚さにし、ホール測定を行った結果、ホールキャリア濃度2×10¹⁷/cm³、抵抗率3Ω・cmであり、エッチング前とほぼ同一の値であった。即ちp型不純物をドーブしたGa₂N層がアニーリングによって、深さ方向均一に全領域にわたって低抵抗なp型となっていた。

【0017】また、図2は、同じくMOCVD法を用いて、サファイア基板上にGa₂Nバッファ層とMgをドーブした4μmのGa₂N層を形成したウェハーを用い、1000℃で窒素雰囲気中20分間のアニーリングを行い、20気圧の加圧下で行ったウェハー（a）と、大気圧で行ったウェハー（b）のp型Ga₂N層にそれぞれHe-Cdレーザーを励起光源として照射し、そのフォトルミネッセンス強度で結晶性を比較して示す図であり、そのフォトルミネッセンスの450nmにおける青色発光強度が強いほど、結晶性が優れていると評価することができ。

5

【0018】図2に示すように、1000℃以上の高温でアニーリングを行った場合、GaN層が熱分解することにより、その結晶性が悪くなる傾向にあるが、加圧することにより熱分解を防止でき、優れた結晶性のp型GaN層が得られる。

【0019】また、図3は、同じくサファイア基板上にGaNバッファ層とMgをドーブした4μmのGaN層を形成したウエハー(c)と、さらにその上にキャップ層としてAlN層を0.5μmの膜厚で成長させたウエハー(d)とを、今度は大気圧中において、1000℃

10

で、窒素雰囲気中で20分間のアニーリングを行った後、エッチングによりキャップ層を取り除いて露出させたp型GaN層の結晶性を、同じくフォトルミネッセンス強度で比較して示す図である。

【0020】図3に示すように、キャップ層を成長させずにアニーリングを行ったp型GaN層(c)は高温でのアニーリングになるとp型GaN層の分解が進むため、450nmでの発光強度は弱くなってしまう。しかし、キャップ層(この場合AlN)を成長させることにより、キャップ層のAlNは分解するがp型GaN層は分解しないため、発光強度は依然強いままである。

20

【0021】アニーリングにより低抵抗なp型窒化ガリウム系化合物半導体を得られる理由は以下のとおりであると推察される。

【0022】即ち、窒化ガリウム系化合物半導体層の成長において、N源として、一般にNH₃が用いられており、成長中にこのNH₃が分解して原子状水素ができてと考えられる。この原子状水素がアクセプター不純物としてドーブされたMg、Zn等と結合することにより、Mg、Zn等のp型不純物がアクセプターとして働くのを妨げていると考えられる。このため、反応後のp型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体は高抵抗を示す。

30

【0023】ところが、成長後アニーリングを行うことにより、Mg-H、Zn-H等の形で結合している水素が熱的に解離されて、p型不純物をドーブした窒化ガリウム系化合物半導体層から出て行き、正常にp型不純物がアクセプターとして働くようになるため、低抵抗なp型窒化ガリウム系化合物半導体層が得られるのである。従って、アニーリング雰囲気中にNH₃、H₂等の水素原子を含むガスを使用することは好ましくない。また、キャップ層においても、水素原子を含む材料を使用することは以上の理由で好ましくない。

【0024】

【実施例】以下実施例で本発明を詳述する。

【実施例1】まず良く洗浄したサファイア基板を反応容器内のサセプターに設置する。容器内を真空排気した後、水素ガスを流しながら基板を1050℃で、20分間加熱し、表面の酸化物を除去する。その後、温度を510℃にまで冷却し、510℃においてGaNとしてT

50

6

Mgガスを 2.7×10^{-4} モル/分、N源としてアンモニアガスを4.0リットル/分、キャリアガスとして水素ガスを2.0リットル/分で流しながら、GaNバッファ層を200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0025】次にTMGガスのみを止めて温度を1030℃まで上昇させた後、再びTMGガスを 5.4×10^{-4} モル/分、新たにCp₂Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)ガスを 3.6×10^{-4} モル/分で流しながら60分間成長させて、MgをドーブしたGaN層を4μmの膜厚で成長させる。

【0026】冷却後、以上で成長させたウエハーを反応容器から取り出し、アニーリング装置に入れ、常圧、窒素雰囲気中で800℃で20分間保持してアニーリングを行った。

【0027】アニーリングして得られたp型GaN層のホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega \cdot \text{cm}$ 、ホールキャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ と優れたp型特性を示した。

【0028】【実施例2】実施例1において、MgドーブGaN層を成長させた後、Cp₂Mgガスを止め、続いてキャップ層としてGaN層を0.5μmの膜厚で成長させる。

【0029】実施例1と同様にアニーリング装置において、常圧下、窒素とアルゴンの混合ガス雰囲気中、800℃で20分間アニーリングを行う。その後、ドライエッチングにより、表面から0.5μmの層を取り除き、キャップ層を除去してp型GaN層を露出させ、同様にホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ と優れたp型特性を示した。なおフォトルミネッセンスの450nmの青色発光強度は、実施例1と比較して約4倍強かった。

【0030】【実施例3】実施例1において、MgドーブGaN層を成長させた後、ウエハーを反応容器から取り出し、アニーリング装置において、20気圧、窒素雰囲気中、800℃で20分間アニーリングを行う。ホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリア濃度 $2.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ と優れたp型特性を示し、フォトルミネッセンスの450nmの発光強度は、実施例1に比較して約4倍強かった。

【0031】【実施例4】実施例1において、MgドーブGaN層を成長させた後、ウエハーを反応容器から取り出し、プラズマCVD装置を用い、その上にキャップ層としてSiO₂層を0.5μmの膜厚で形成する。

【0032】アニーリング装置において、窒素雰囲気、大気圧中、1000℃で20分間アニーリングを行う。その後、フッ酸でSiO₂キャップ層を取り除き、p型GaN層を露出させ、同様にホール測定を行った結果、抵抗率 $2\Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリア濃度 $2.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ と優れたp型特性を示した。またフォトルミネッセンスの450nmの発光強度は、キャップ層を形成せず同一条件でアニーリングを行ったものと比較して、約20倍も強

かった。

【0033】実施例5 実施例1において、MgドープGaN層を成長させた後、引き続き、 Cp_2Mg ガスを止め、新たにTMAガスを 6×10^{-6} モル/分と SiH_4 （モノシラン）ガスを 2.2×10^{-10} モル/分を20分間流して、 Si がドープされたn型GaAsAl層を0.8 μm の厚さで成長させる。

【0034】TMGガス、TMAガス、 SiH_4 ガスを止め、水素ガスとアンモニアガスを流しながら、室温まで冷却した後、ウェハーを取りだして、アニーリング装置に入れ、窒素雰囲気中で700°Cで20分間保持してアニーリングを行う。

【0035】このようにしてサファイア基板上にp型GaN層とn型GaAsAl層が順に積層されたシングルヘテロ構造の素子ができた。この素子の窒化ガリウム系化合物半導体層を、常法に従いn型GaAsAl層の一部をエッチングしてp型GaN層の一部を露出させ、それぞれの層にオーミック電極をつけた後、ダイシングソーでチップ状にカットした。チップ上に露出したn型層およびp型層から電極を取りだし、その後モールドして青色発光ダイオードを作製した。この発光ダイオードの特性は順方向電流20mA、順方向電圧5Vで発光出力90 μW の青色発光を示し、ピーク波長は430nmであった。この発光出力は青色発光ダイオードの出力としては過去に報告されたことがない高い値である。

【0036】一方、アニーリングをせず、同様のシングルヘテロ構造を有する発光ダイオードを作製したところ、この発光ダイオードは順方向電流20mAにおいて、順方向電圧は60V近くもあり、しかも発光は微かに黄色っぽく光るのみで、すぐに壊れてしまい発光出力は測定不能であった。

【0037】実施例6 実施例1と同様にしてサファイア基板の上にGaNバッファ層を200オングストロームの膜厚で形成する。

【0038】次にTMGガスのみを止め、温度を1030°Cにまで上昇させた後、再びTMGガスを 5.4×10^{-6} モル/分と、新たに SiH_4 （モノシラン）ガスを 2.2×10^{-10} モル/分で流しながら60分間成長させて、 Si がドープされたn型GaN層を4 μm の膜厚

で成長する。

【0039】続いて SiH_4 ガスを止め、 Cp_2Mg ガスを 3.6×10^{-8} モル/分で流しながら30分間成長させて、MgドープGaN層を2.0 μm の厚さで成長させる。

【0040】TMGガス、 Cp_2Mg ガスを止め、水素ガスとアンモニアガスを流しながら、室温まで冷却した後、反応容器内に流れるガスを窒素ガスに置換し、窒素ガスを流しながら反応容器内の温度を1000°Cにまで上昇させ、反応容器内で20分間保持してアニーリングを行う。

【0041】このようにして得られた素子を実施例4と同様にして発光ダイオードにして発光させたところ430nm付近に発光ピークを持つ青色発光を示し、発光出力は20mAで50 μW であり、順方向電圧は同じく20mAで4Vであった。またアニーリングを行わず同様の構造の素子を作製し発光ダイオードとしたところ、20mAにおいてわずかに黄色に発光し、すぐにダイオードが壊れてしまった。

【0042】

【発明の効果】以上述べたように本発明の製造方法によると、従来p型不純物をドープしても低抵抗なp型とならなかった窒化ガリウム系化合物半導体を低抵抗なp型とすることができるため、数々の構造の素子を製造することができる。さらに、従来の電子線照射による方法では最上層の極表面しか低抵抗化できなかったが、本発明ではアニーリングによってp型不純物がドープされた窒化ガリウム系化合物半導体層を全体をp型化できるため、面内均一にしかも深さ方向均一にp型化でき、しかもどの層にでもp型層を形成できる。また厚膜の層を形成することができるため、高輝度な青色発光素子を得ることができる。

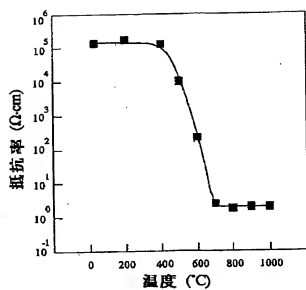
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例によるアニーリング温度と、抵抗率の関係を示す図。

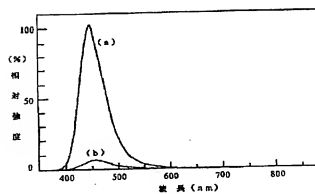
【図2】 本発明の一実施例によるp型GaN層の結晶性をフォトルミネッセンス強度と比較して示す図。

【図3】 本発明の一実施例によるp型GaN層の結晶性をフォトルミネッセンス強度と比較して示す図。

【図1】



【図2】



【図3】

